

熱処理加工によるアミランの特性に関する研究 (第5報)

二段熱処理が特性に及ぼす影響

辻 本 石 雄・元 治 信 雄

Studies on the Effects of Heat Treatment on the Properties of Amilan (V)

Two-Stage Heat Treatment and the Properties of Amilan

Ishio TSUJIMOTO, Nobuo MOTOJI

For the purpose of elucidating the fundamental fibrous behavior of Amilan, the authors subjected cold drawn samples of Amilan to various two-stage dry heat treatment under no tension, and made the measurements of the breaking strength, breaking elongation, shrinkage on heating, and the X-ray experiments.

(1) The crystallization is increased largely by two-stage heat treatments than one-stage treatments. Consequently the breaking strength is increased.

(2) The two-stage heat treatments in the range of the optimum temperature for crystallinity gives the higher strength.

(3) The strength and elongation are changed at will to a certain degree by various two-stage dry heat treatments.

(4) The shrinkage during the two-stage heat treatments in the range of an optimum temperature is sometimes observed to decreased. This decrease is thought to be influenced by spontaneous secondary elongation on the occasion of crystallization.

(5) The three transitions of structure are thought to occur from the various strengths and shrinkages in case of two-stage heat treatments as well as one-stage treatments.

1 緒

言

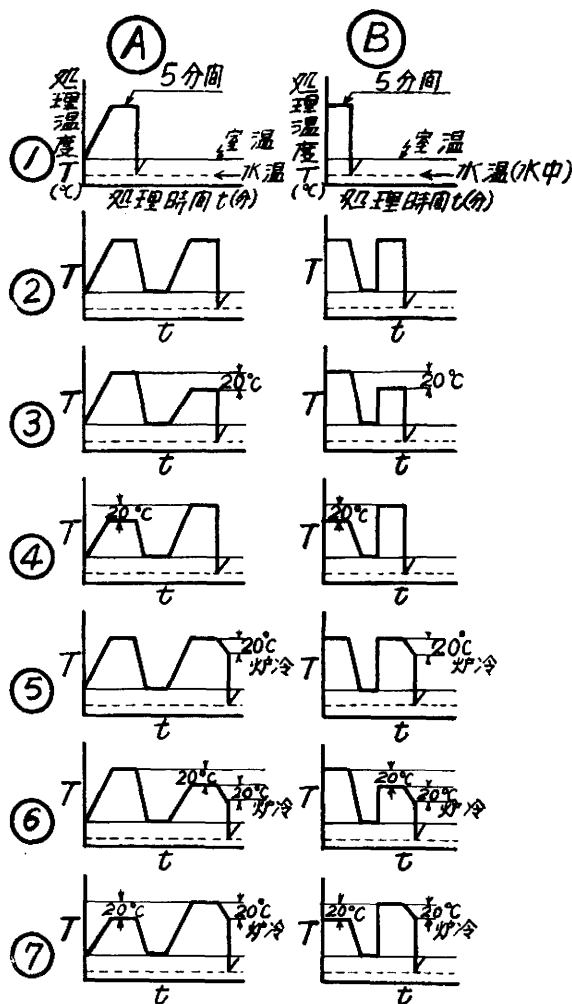
前報¹⁾における無緊張状態の延伸アミラン試料の一段熱処理法による加熱効果より期待される現象は、繊維構造体の強伸度、弾性及び軟化温度等の向上を発現し、分子構造に基いてポテンシャル的に安定で転移可能な温度域を有することである。従つて加熱効果を目的とする熱処理温度は、当然この該域における温度を好適とする筈である。しかるに繊維製品を製造する際種々の加工工程中を見るに繊維はほぼ 50°C の低温より種々の高温の加熱帯に曝露されることが多い。例えば糸の撚止め、織物の熱固定、糊付、精練染色及び乾燥等の各種工程において加熱処理を受ける筈である。換言すればある程度低温乃至高温において、一段処理の加熱→冷却のサイクルの反覆或は急激な一段処理の代りに緩慢な加熱処理の反覆（恰も二段或は二段以上の多段処理）等の結果と同程度の現象を示すものと、思惟可能な場合もあり得るのではなからうか。かく考えれば繊維構造は種々の平衡構造を示し、特異的特性挙動が期待される。従つて本報においては上述の事実を考慮して、

二段熱処理を検討することは有意義と考え、種々の処理温度条件下における各種の二段熱処理につき種々実験を行い、強伸度とこれに対応する構造の転移との間に横たわる相関々係を検討し、更に強度的特異点をX線実験によつて追求し若干考察を試みた。

2 実験方法

試料は 30den, フィラメント数10本の引揃え延伸アミランを使用して昇温速度 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合(記号A)と急激曝熱(記号B)のそれぞれの場合につき各種温度で第1図に示す如き二段熱処理法を行い、①は一段熱処理、②は①の場合を反覆した二段処理、③は一段の処理温度より 20°C 低温で行つた処理、④は③を逆にした場合、⑤は②の二段目処理後 20°C だけ炉冷したもの、⑥は⑤の二段目処理温度を 20°C 低温で処理して更に 20°C だけ炉冷したもの、⑦は⑥を逆にしたものである。但し二段処理する場合一段処理後空冷、10min 間放置し、二段処理後は水冷した。

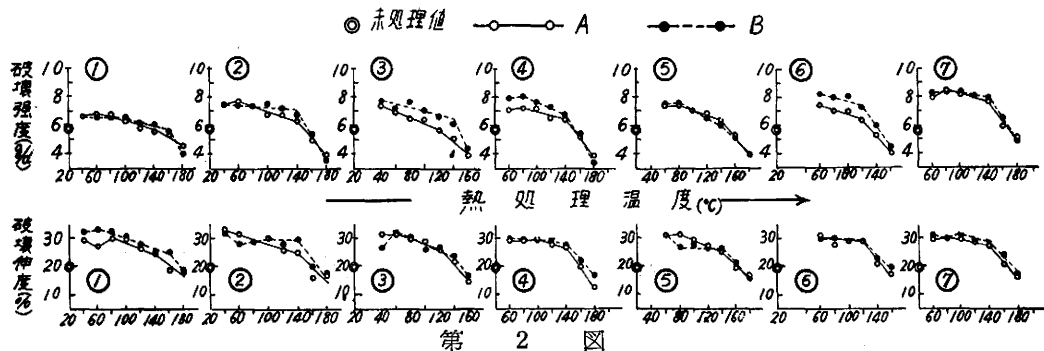
以上一段処理と合せて7種の熱処理後熱収縮及び強伸度等の測定を行い、更に強伸度—処理温度線図において、期待される強度的特異点をX線実験によつて追究した。なお水冷の際の水温は 20°C 室温は $27\sim 30^{\circ}\text{C}$ であつた。



第 1 図

3 実験結果及び考察

強伸度—処理温度線図(但し温度は二段目)を示すと第2図の如くで、図中の番号は第1図に



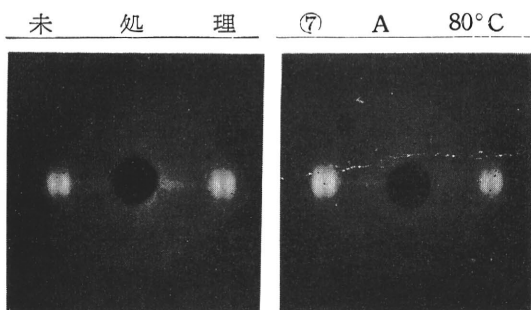
第 2 図

対応する。①は第2報²⁾における昇温速度 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 及び急激曝熱の場合に一致し、それぞれ2個の屈折点を有する直線となり、内部構造的に異なつた3種の機構が発生していることを示すものである。この際転移温度の不一致は、急熱が徐熱より均一な加熱効果が得られないため鎖状分子の $\frac{4E}{\Delta S}$ ($4E$ 内部エネルギー、 ΔS エントロピ) が急熱時より大なるものと考えられ、結晶化温度、軟化温度はある程度向上するのであろう。従つてこれらの温度は構造体の処理法によりある温度域を有する。②の強度は A, B とも結晶化好適温度 ($t_0^{\circ}\text{C}$)、軟化の境界温度 ($t_s^{\circ}\text{C}$) はそれぞれ 60°C 及び 140°C となり共に一致し、①の急熱時と同一となる。これは B の場合二段処理のため加熱効果に伴うエントロピ効果がよりよく発現され、 $\frac{4E}{\Delta S}$ が A の場合に近似的状態をとるためと考えられ、①より結晶化程度は共に増大が期待され伸度の変化はそれ程ではない。③は②と大体同程度の結晶化の変化を示すようで、 $t_0^{\circ}\text{C}$ は A, B 共に 40°C 、 $t_s^{\circ}\text{C}$ は A は 120°C 、B は 140°C となる。これは二段目の処理が 20°C 低温で行われるためと考える。しかるに④は二段目が 20°C 高温で行うため③に比し $\frac{4E}{\Delta S}$ がやや大となるためか $t_0^{\circ}\text{C}$ は共に 80°C 、 $t_s^{\circ}\text{C}$ は 140°C に向上し、結晶化の程度がより大なることが期待される。⑤は二段目に 20°C だけ炉冷するため②に比し凍結度による分子エントロピ効果小となり、 $\frac{4E}{\Delta S}$ が大となると考えれば $t_s^{\circ}\text{C}$ はやはり 140°C 、 $t_0^{\circ}\text{C}$ が 80°C に向上することが説明され結晶化量も大なるようである。⑥は二段目がやはり 20°C だけ炉冷するため⑤と同様に $t_0^{\circ}\text{C}$ が A, B 共に③に比し、 60°C に向上することが説明され $t_s^{\circ}\text{C}$ は共に 120°C を示し、結晶化程度のよりよい向上が期待される。⑦は二段目に 20°C 高温で行うためエントロピ効果により⑥に比し $t_0^{\circ}\text{C}$ は 80°C に向上し且つ結晶化量も増大し $t_s^{\circ}\text{C}$ は共に 140°C になる。ここに④と⑦を見るに二段目が⑦の場合 20°C だけ炉冷するためエントロピ効果小と考えられるが、 $t_0^{\circ}\text{C}$ 及び $t_s^{\circ}\text{C}$ は両者の場合それぞれ 80°C 、 140°C に一致し、⑦がよりよく結晶化を示すことは興味深い。なお一般に $t_0^{\circ}\text{C}$ 域における強度の変化を見れば二段処理においては一段における該域の強度より大きな値を示し、これより $t_0^{\circ}\text{C}$ で再熱処理すれば結晶化の増大が期待される。以上の各種の二段処理を見ればいずれの場合も強度は $t_0^{\circ}\text{C}$ を中心に低温、高温温度領域に向つて減少傾向を示し特に $t_s^{\circ}\text{C}$ において急に減少を示して、①と同様にほぼ $t_0^{\circ}\text{C}$ 及び $t_s^{\circ}\text{C}$ にそれぞれ屈折点を有する3直線乃至2直線で示されるようである。なお以上の各処理法における $t_0^{\circ}\text{C}$ の強度的特性の変化を X 線的に追究すれば次の如くである。今該温度域における最大強度の顕著なものの順位を一括して示せば第1表左第1欄の如くであるが、試料を無緊張状態で等量にし可及的同一条件で X 線撮影を行い赤道最上最も強く表われる A_3 、 A_4 の干渉点について尖鋭化度及び分散 X 線の減少を検討し、附加的に強い冷延伸によつて固化すると考えられる結晶格子の歪が熱処理により、如何なる程度に変化するかを探究すれば干渉の中は左程変化せず、面間隔を求めて見るとあまり顕著な変化が判明しないので、この程度の処理法では格子の歪の若干の減少は考えられるが著しいものではない。問題の強度

第 1 表

試 料	干渉点の名称	干渉点の巾 (mm)	干渉点の長 (mm)	面間隔 (\AA) ^o
⑦ A 80°C	A ₃ A ₄	1.4 1.7	3.3 4.9	4.50 3.92
⑥ B 60°C	A ₃ A ₄	1.3 1.7	3.5 5.2	4.50 3.87
④ B 80°C	A ₃ A ₄	1.4 1.6	4.1 5.6	4.55 3.87
③ B 40°C	A ₃ A ₄	1.6 1.8	4.1 5.7	4.45 3.81
② A 60°C	A ₃ A ₄	1.4 1.6	3.5 4.9	4.43 3.81
⑤ B 80°C	A ₃ A ₄	1.4 2.1	4.3 5.7	4.58 3.92
⑥ A 60°C	A ₃ A ₄	1.4 2.0	4.4 5.7	4.37 3.82
③ A 40°C	A ₃ A ₄	1.6 2.1	4.0 5.8	4.37 3.85
④ A 80°C	A ₃ A ₄	1.4 1.7	3.2 4.5	4.37 3.90
① A 60°C	A ₃ A ₄	1.5 1.8	4.6 6.0	4.45 3.81
未 処 理	A ₃ A ₄	1.6 2.1	5.9 7.3	4.37 3.90

の変化の指標となる配列の向上程度を干渉の弦長で比較すれば表の如くなり、配列向上と併起する



第 3 図

は増大する傾向を有し、即ち高温度域では大略二段処理 A, B いずれも一段処理より大となつて
いるが、低温の結晶化好適温度域 60 ~
80°C になると必ずしも大とならずかえ
つて小となる場合も見受けられる。これは
結晶化によつて自発的に生ずるいわゆる
二次的伸長に相当する現象が生起され
るためではないかと想像する。即ち一段
処理で生じた結晶核が非晶部の鎖状分子
を圧縮し、二段処理で圧縮分子が膨脹す
るという考え方である。ここに屈折点の
60, 120°C は丁度いわれるポリ・カプロ
マイド容積温度曲線の屈曲点60, 120°C
に相当し、140~160°C の屈折は軟化域
に属し結晶内の転位に関連を有しいわゆる
結晶型の転移温度域に相当すると思考
されることは興味深い。

4 総 括

無緊張状態の延伸アミランに種々の
二段熱処理を行い強伸度、熱収縮等の特
性を測定し、更に強伸度特異点をX線実
験によつて追究し、その挙動を概討し
た。その結果の主なるものを記すれば次
の如くである。

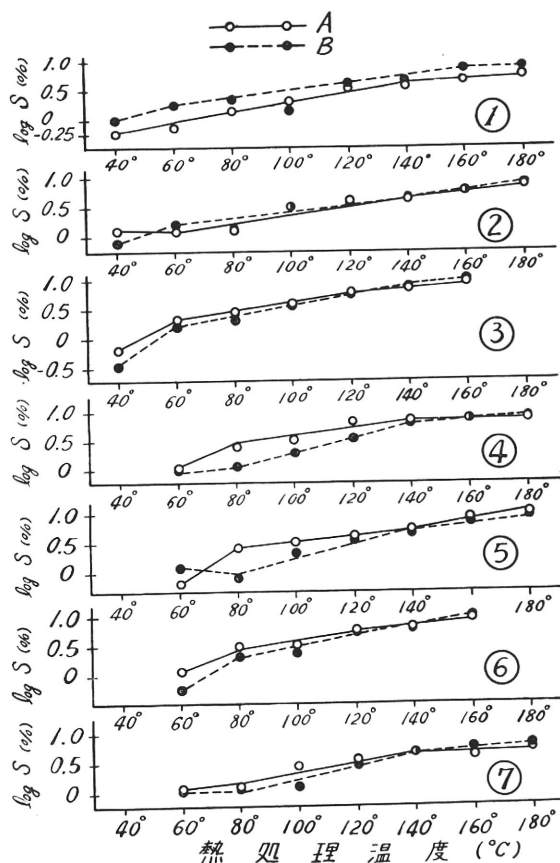
(1) 一段より二段処理すれば結晶
化が増大する。

(2) 結晶化好適温度域で二段処理すればますます最大の強度が得られる。

(3) 各種の二段処理より強伸度の特性はある程度任意に改変される。

(4) 二段処理の際結晶化好適温度域において結晶化によるいわゆる二次的伸長に相当する現象の生起が想像される。

非晶部の結晶化も写真より大略認められ、第1
欄の結果の如く考えても差支えないようであ
る。今未処理時と最大強度を示す⑦ A 80°C時
のX線図を示せば、第3図の如くで以上の考察
結果が首肯される。以上の各種の熱処理法により
強伸度の特性はある程度任意に改変されることが
推察できる。又加熱による収縮率 S を $\log S$
—処理温度(但し二段目の温度)線図で示せば
第4図の如くなり、結晶化による二、三の特
異温度を除いて二段処理すれば一段より収縮率



第 4 図